

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **05098500 A**

(43)Date of publication of application: 20.04.93

(51)Int. Cl **C25D 21/18**

(21)Application number: 03152574

(22)Date of filing: 28.05.91

(71)Applicant: NISSAN ENG KK

(72)Inventor: NARAMA MINORU
OKAJIMA TOKUICHI

(54)**METHOD FOR PERFECTLY RECYCLING FREE
ACID FROM WASTE ALUMINUM
ELECTROLYTIC SOLUTION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a perfectly closed method for separating a free acid from a waste electrolytic soln. produced in an aluminum electrolyzing process and circulating and reutilizing the separated free acid.

CONSTITUTION: A waste aluminum electrolytic soln. is concentrated to deposit aluminum sulfate crystals and impurities in the soln. are stuck to the crystals and removed by separating the crystals. A free acid is then recovered from the residual soln. by diffusion dialysis with an ion exchange membrane. This recovered acid is reutilized as an electrolytic soln.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98500

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl.³

C 2 5 D 21/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Q 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平3-152574

(22)出願日 平成3年(1991)5月28日

(71)出願人 591138131

日産エンジニアリング株式会社

東京都江東区亀戸1丁目28番6号

(72)発明者 奈良間 稔

東京都江東区亀戸1丁目28番6号 日産エ

ンジニアリング株式会社内

(72)発明者 岡島 徳一

東京都江東区亀戸1丁目28番6号 日産エ

ンジニアリング株式会社内

(74)代理人 弁理士 萢 経夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 アルミ電解廃液からの遊離酸の完全リサイクル使用方法

(57)【要約】

【目的】 アルミ電解工程より生ずる電解廃液より遊離酸を分離し循環再利用する方法を完全クローズド化する。

【構成】 アルミ電解廃液を濃縮し、硫酸アルミ結晶を晶析させ該結晶に廃液中の不純物を付着させて結晶の分離とともに不純物を系外に除去し、その後の残液よりイオン交換膜により遊離酸を拡散透析により回収し、電解液として再利用する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミ箔電解廃液又はアルミサッシ電解廃液等のアルミ電解廃液より遊離酸を回収し電解調整液に循環再使用方法において、アルミ電解廃液より硫酸アルミニウム結晶を晶析させて濾過分離し、分離後の電解廃液をイオン交換膜による拡散透析法により遊離酸を回収することからなるクローズド化された遊離酸の回収使用方法。

【請求項2】 硫酸アルミニウム結晶が六角板状結晶であることを特徴とする請求項1記載の遊離酸の回収使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルミニウム電解コンデンサー、アルミニウムサッシ等のアルミニウム又はアルミニウム合金製品を硫酸単独又は塩酸と硫酸との混合酸で表面処理をする際に発生するアルミニウムを含有する電解廃液から酸を回収して循環使用するための、無公害で、完全クローズドプロセス化した酸の有効使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム電解コンデンサー、アルミニウムサッシ等のアルミ製品の電解処理工程では電解液として、硫酸単独又は塩酸と硫酸との混合酸が多量に使用されるが、これら酸液中にはアルミニウムが溶解しその溶解量がある量以上となると良好な電解処理ができなくなるため、連続式では常に新しい酸の補給が必要であり、バッチ式では一定時間後に新しい電解液との交換が必要である。しかしてこの電解廃液中には硫酸アルミニウムと酸が存在するため、これらの有効利用が従来より考えられている。その一つとして、従来、電解廃液より硫酸アルミニウム結晶を製造する方法が提案されており、例えば特公昭48-41157号、同49-29821号、同51-6034号、同51-6035号及び特開平1-153517号公報に記載された方法が知られているが、これらの方法はいずれも硫酸アルミニウム結晶を分離する方法が主体であり、その分離濾過液を電解工程へ戻して再利用することは示されているが、特に不純物の混入をきらうアルミニウム電解コンデンサー及びアルミニウムサッシの表面処理等の精度の高い電解に対しては、循環酸液中の不純物が電解処理に悪影響を与えるので、完全に再利用できず、廃棄せざるをえなかった。それ故、最近の廃棄物を減少させようとする傾向に反していたため、廃棄物のない完全クローズドプロセスが望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、アルマイト処理における電解浴の安定化法として、イオン交換膜による拡散透析法が提案されている。この方法によれば電解廃液中の酸（遊離硫酸）と塩（硫酸アルミニウム）が分離されるが、この拡散透析法では長時間放置すると交換膜

2

の両側の組成が同一となることから、塩の漏洩（リーク）も生じ、完全に酸のみを分離することはできない。アルミ電解廃液は硫酸アルミニウムのほかに、被電解物であるアルミニウム素材中に含まれる鉄等の不純物を含むため、これら不純物がイオン交換膜を通過して循環酸液中に含まれるが、蓄積されると電解処理性能に悪影響を及ぼすほか、イオン交換膜の透析能力を低下させるなどの不都合を生じさせる。また、上記のことからわかるように、透析法においては被透析液中に不純物等が多量に含まれないほうがより効率よく遊離酸を分離できる。そのため、これら不純物を系外に排出させる必要がある。本発明は、工業的規模で電解廃液中の不純物を除去でき、イオン交換膜による拡散透析処理を効果的に行うことのできる遊離酸の完全リサイクル使用方法を提供せんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】従来の方法によって、アルミ箔電解廃液より有価物として硫酸アルミニウム結晶を製造し、残りの酸液を電解液に循環使用した場合、表面処理工程の電解溶液にアルミ素材中の不純物が蓄積してゆき表面処理不良となる不純物濃度の限度まで上昇するため、遠心分離濾過液を繰り返し循環使用することはできないことが判明した。本発明者らは種々研究した結果、硫酸アルミニウムは結晶の成長にしたがって酸液中の水分を結晶水としてとり込むため酸濃度は増大し、そのため拡散透析したとき透析効率が向上すること、及び硫酸アルミニウム結晶特にその六角板状結晶を分離するとき結晶に付着して液中の不純物が除去されることを見出して本発明を完成した。

【0005】従って、本発明の電解廃液からの遊離酸の回収使用法は、アルミ箔電解廃液又はアルミサッシ電解廃液等のアルミ電解廃液より遊離酸を回収し電解調整液に循環再使用方法において、アルミ電解廃液より硫酸アルミニウム結晶を晶析させて濾過分離し、分離後の電解廃液をイオン交換膜による拡散透析法により遊離酸を回収することを中心とする。イオン交換膜による拡散透析では、酸廃液中の遊離酸を純水側へ回収し、塩は透析残液側に残す。この拡散透析では操作条件によって異なるが、通常塩が5～10%リークするのが普通である。同様に不純物もその存在量に応じてリークする。回収酸は電解液に調整して循環使用するが、その際不純物は濃縮→晶析の循環系で濃度はアップして行くが、本発明によれば不純物は硫酸アルミニウム結晶に付着して排出される値にバランスする。よって、電解浴槽へ不純物を多量に戻すことなく、遊離酸と硫酸アルミニウム結晶を回収することができる。硫酸アルミニウム結晶は結晶水を16分子含むもので六角板状結晶体が回収酸液の濃縮化と不純物除去の点で好ましい。このことより、電解液を電解工程、濃縮工程、晶出分離工程、酸回収工程を繰り返し循環させながら電解工程で溶解したアルミ分

を硫酸アルミニウム結晶として系外へ抜き出すことにより、電解廃液中に蓄積される不純物が系外に排出され、イオン交換膜による酸回収が純度よく且効率よく行われ、完全クローズド化が可能となった。

【0006】

【実施例】次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

アルミ電解コンデンサ用高純度アルミ箔（Al 99.99%以上、Fe 0.004%以下、Cu+Si 0.010%以下）を塩酸と硫酸との混合酸で電解処理したときに生じる酸廃液（分析値は表1(A)参照、以下同様）を10L/Hrの流量で連続的に真空濃縮工程へ供給し、該濃縮工程で真空度310 Torr、沸点90°Cの濃縮条件でドレンを6L/Hr留出させ、濃縮酸液を4L/Hr得た。この濃縮酸液を晶出分離工程へと移送し、従来技術の硫酸アルミニウム結晶の製造法にて六角板状結晶を晶析させ、生じた結晶を遠心分離機で分離して濾過液を3.5L/Hrの合計液量で連続的に得*

表-1 各工程液の分析値

工程液名	液量 L/Hr	Al g/L	HCl g/L	H2SO4 g/L	Fe ppm	Cu ppm	Pb ppm
(A) 電解廃液	10	8	60	250	150	0.3	3
(B) 濃縮酸液	4	20	19	625	375	0.8	7.5
(C) 遠心分離濾過液	3.5	6.7	21.5	620.8	226	0.6	5.4
(D) 透析残液	3.5	6.3	2.5	123.9	201	0.51	4.94
(E) 膜回収酸	3.5	0.4	19	496.9	24.3	0.06	0.49

本発明の上記効果は、アルミサッシの電解処理廃液（Al 15 g/L、H2SO4 250g/L、Fe 150ppm、Cu 0.3ppm、Pb 3 ppm）の場合も上記アルミ箔電解廃液の場合と同様に得られ、電解工程をクローズド化でき、遊離酸を長時間イオン交換膜を交換することなく回収することができた。

【0008】従来技術では、電解廃液を濃縮し硫酸アルミニウムを晶析し、晶析した結晶スラリーを遠心分離機にて遠心分離し、この遠心分離濾過液を電解調整液として循環再使用するか、又は硫酸アルミニウムを晶析・分離することなく直接電解廃液をイオン交換膜にて酸を透析分離していた。しかし表-1に示した如く、前者の硫酸アルミニウムを晶析・分離する方法でも不純物（Fe、Cu、Pb）は増加して行き、繰り返しにより電解廃液中の不純物濃度は高くなり電解不能となる。また後者の直接電解廃液をイオン交換膜処理する方法では、電解廃液を透析できる濃度の酸液に濃縮し、この濃縮酸液を透析処理するため濃縮酸液中に不純物が次第に蓄積し、不純物

*た。この濾過液を酸回収工程へ送り、該工程で濾過液中の濃度アップされた遊離酸分は、拡散透析槽にて透析され回収される。この回収工程で膜回収酸3.5L/Hrと透析残液3.5L/Hrとを得た。酸回収工程での膜回収酸と濃縮工程のドレンは混合調整し、不足する酸分を必要に応じて追加して電解工程の電解液として再利用する。電解廃液、濃縮工程、晶出分離工程、酸回収工程の各工程での廃液及び回収酸に含まれるアルミ分、酸分及び不純物量を表-1に示す。表-1からわかるように硫酸アルミニウム結晶分離後の遠心分離濾過液中の不純物量は減少している。硫酸アルミニウム結晶の晶析・分離工程を行う本発明の方法では、透析残液にアルミ分及び特に鉄、銅、鉛等の不純物が蓄積されることがないため、直接電解廃液をイオン交換膜で酸回収する従来の方法に比べ、イオン交換膜の交換回数を3分の1以下とすることができた。

【0007】

量が多すぎて回収酸液中にリークする不純物量も多くなり、繰り返すうちには電解液として使用できなくなる。そのためこの従来法では、ある時期に濃縮酸液を廃棄する必要があった。

【0009】上記に対し、本発明は硫酸アルミニウム結晶に不純物を付着させて系外に除き、残った遠心分離濾過液より次工程の拡散透析槽で酸を分離回収するため回収酸液中の不純物量は著しく少なく、電解調整液として何回も再循環させることができる。なお、拡散透析の際の不純物を含めて塩のリーク量はほぼ10%程度であることから、本発明方法によらない拡散透析処理の回収酸液中の不純物量は本発明方法の場合の2倍以上となる。回収した硫酸アルミニウム結晶は酸液で洗浄することにより容易に不純物を除去することができる。よって本発明は従来技術よりクローズド化が進んだプロセスと言えます、排出された硫酸アルミニウム結晶は製紙工場等の排水処理薬剤として、代替有効利用できるものである。